IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of	:	**Mail Stop PCT**
Nobuya BANNO et al.	:	Attorney Docket No. 2006-0022A
Serial No. 10/564,482	:	
Filed January 13, 2006	:	

PRODUCTION METHOD OF Ge-ADDED
Nb_3Al-BASED SUPERCONDUCTING WIRE
[Corresponding to PCT/JP2004/010422
Filed July 15, 2004]

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT ACCOUNT NO. 23-0975.

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-274858, filed July 15, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application, together with a verified English translation thereof, are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Nobuya BANNO et al.

By: Michael R. Davis

Michael R. Davis
Registration No. 25,134
Attorney for Applicants

MRD/pth
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
May 3, 2006

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

NISHIZAWA, Toshio
Three F Minami Aoyama Bldg. 7F
11-1, Minami-Aoyama 6-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0062
Japan

Date of mailing (day/month/year) 20 October 2004 (20.10.2004)	
Applicant's or agent's file reference 04-F-034PCT	**IMPORTANT NOTIFICATION**
International application No. PCT/JP2004/010422	International filing date (day/month/year) 15 July 2004 (15.07.2004)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 15 July 2003 (15.07.2003)
Applicant NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. (If applicable) The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote **a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. (If applicable) An **asterisk(*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes **a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
15 July 2003 (15.07.2003)	2003/274858	JP	02 Sept 2004 (02.09.2004)

The International Bureau of WIPO **34, chemin des Colombettes** **1211 Geneva 20, Switzerland** Facsimile No. (41-22) 338.90.90	Authorized officer taïeb AKREMI (Fax 338 9090) Telephone No. (41-22) 338 9415

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００３年 ７月１５日

出願番号
Application Number: 特願２００３－２７４８５８

[ST. 10/C] : ［ＪＰ２００３－２７４８５８］

出願人
Applicant(s): 独立行政法人物質・材料研究機構

CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

２００４年 ７月２８日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋

【書類名】　特許願
【整理番号】　03-MS-54
【提出日】　平成15年 7月15日
【あて先】　特許庁長官　殿
【国際特許分類】　H01B 13/00563
【発明者】
　【住所又は居所】　茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
　【氏名】　伴野　信哉
【発明者】
　【住所又は居所】　茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
　【氏名】　竹内　孝夫
【特許出願人】
　【識別番号】　301023238
　【氏名又は名称】　独立行政法人物質・材料研究機構
　【代表者】　岸　輝雄
【提出物件の目録】
　【物件名】　特許請求の範囲　1
　【物件名】　明細書　1
　【物件名】　図面　1
　【物件名】　要約書　1

【書類名】特許請求の範囲
【請求項１】
　１５ａｔ％～４０ａｔ％のＧｅを含むＡｌ合金芯が、Ｎｂマトリクス中に芯径２μｍ～２０μｍで複数配置された複合多芯線材に、1300℃～1600℃の温度範囲に５時間以上保持する熱処理を行い、次いで650℃～900℃の温度範囲で追加熱処理することを特徴とするＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材の製造方法。

【書類名】明細書
【発明の名称】Ｇｅ添加Nb_3Al基超伝導線材の製造方法
【技術分野】
【０００１】
この出願の発明は、Ｇｅ添加Nb_3Al基超伝導線材の製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
Ｇｅ添加Nb_3Al基超伝導線材は、上部臨界磁場が、実用化されているNb_3Sn線材よりもはるかに高いため、２１Ｔ以上で使用可能な強磁場用線材として期待されている。
【０００３】
Nb_3Al基超伝導線材の作製については、ＮｂとＡｌ若しくはＡｌ合金とを直接拡散させる方法が一般的であり、単純に高温で熱処理しても高い臨界磁場が得られる。だが、そのような高温での熱処理により結晶粒が粗大化し、実用上必要とされる臨界電流密度は得られない。また、実用的な強磁場マグネットには、クエンチ保護等の観点から高い輸送電流が要求されるため、実用的な線材としては、高い臨界電流だけでなく、高い輸送電流が必要不可欠となる。
【０００４】
そこで、Ｇｅを添加したNb_3Al基超伝導線材の特性を改善するために、以下の二通りの考えがこれまでにあった。
【０００５】
一つは、結晶粒の粗大化を抑制するために低温熱処理とし、そうしながらも、超伝導相であるＡ１５相の化学量論性を改善することができるように、ＮｂとＡｌ合金の拡散対、すなわちＡｌ合金芯のサイズをできる限り小さく、たとえば１μｍ以下にして、中間化合物であるσ相を不安定化させる方法である（たとえば、特許文献１参照）。
【０００６】
もう一つは、化学量論組成のＡ１５相が安定となる高温にごく短時間保持し、必要に応じて急冷することにより結晶粒の粗大化を抑制する方法である（たとえば、特許文献２参照）。この方法においても、ＮｂとＡｌの拡散対のサイズは小さくすることが望ましいとされている。ごく短時間のうちにＮｂとＡｌを反応させるためというのがその理由である。
【０００７】
このように、従来では、ＮｂとＡｌの拡散対のサイズはできる限り小さくする必要があると考えられていた。
【特許文献１】特開平５－５４７３９号公報
【特許文献２】特開２００１－５２５４６号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
しかしながら、Ｎｂ－Ａｌ－Ｇｅ複合材の加工性は著しく低く、前駆体線材中に微細なＮｂとＡｌ合金の拡散対を作り込むのは非常に難しい。特性を十分に改善させるのに必要な量のＧｅを含むＡｌの溶解材は、典型的な共晶組織を示し、わずかな加工でも亀裂が入るほど加工が難しいのである。
【０００９】
したがって、従来のＮｂとＡｌ合金の拡散対を微細化するという考えでは、実用的な線材を作製するのは困難な状況にある。
【００１０】
この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、２１Ｔ以上の磁界領域において、臨界電流密度、輸送電流がともに高く、実用的な強磁場用のＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材を実現することのできるＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材の製造方法を提供することを解決すべき課題としている。

【課題を解決するための手段】
【００１１】
この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、１５ａｔ％～４０ａｔ％のＧｅを含むＡｌ合金芯が、Ｎｂマトリクス中に芯径２μｍ～２０μｍで複数配置された複合多芯線材に、1300℃～1600℃の温度範囲に５時間以上保持する熱処理を行い、次いで650℃～900℃の温度範囲で追加熱処理することを特徴とするＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材の製造方法を提供する。
【発明の効果】
【００１２】
この出願の発明のＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材の製造方法によって、２１Ｔ以上の高磁界領域において、高い臨界電流密度に加え、高い輸送電流が得られる強磁場用のＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材が実現される。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１３】
この出願の発明のＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材の製造方法は、Ａｌ合金芯の芯径、すなわち拡散対のサイズを大きくし、比較的高い温度で長時間熱処理するという従来とは逆の発想に基づいている。
【００１４】
これまで、1300℃以上の温度で、かつ保持時間５時間以上の熱処理を行えば、結晶粒が粗大化し、高い臨界電流密度を得ることは難しいと考えられていた。ところが、１５ａｔ％～４０ａｔ％のＧｅを含むＡｌ合金芯のＮｂマトリクスにおける芯径を２μｍ～２０μｍに増加させ、1300℃～1600℃の温度範囲に５時間以上保持する熱処理を行うことにより、２１Ｔ以上の高磁界領域において臨界電流密度が著しく向上するピーク効果が安定して得られ、高磁界領域で特化したＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材が得られることが判明した。そして、1300℃～1600℃の温度範囲に５時間以上保持した後、650℃～900℃の温度範囲で追加熱処理を行うことにより、超伝導相であるＡ１５相の配列が秩序を持ち、臨界電流密度の大きさが、4.2K、２１Ｔで300Ａ／mm^2、２２Ｔで265Ａ／mm^2となるのである。この値は、現在実用化されているNb_3Sn超伝導線材の値よりもはるかに大きい。
【００１５】
また、この出願の発明のＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材の製造方法では、速い冷却速度は必ずしも必要でなく、このため、線材断面積を比較的容易に増加することができ、これにより、高い輸送電流が得られる。その上、急冷を必要としないことから、熱処理前に前駆体線材をコイル形状に巻いた後熱処理する、実用的なコイルの製造方法であるwind & react法の適用が可能ともなる。
【００１６】
この出願の発明のＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材の製造方法では、Ａｌ合金中のＧｅ濃度は１５ａｔ％～４０ａｔ％としている。Ｇｅの濃度がこの範囲内にあれば、Nb_3Al基超伝導線材の高磁場特性及び臨界温度が改善され、また、伸線加工する上で重要なＡｌ合金芯とＮｂとの硬さのバランスをとることができる。
【００１７】
Ａｌ合金芯の芯径は２μｍ～２０μｍである。芯径が２μｍ未満では臨界電流密度が減少し、２０μｍを超えると、熱処理により正方晶化合物の体積が増大し、臨界電流密度が減少するためである。
【００１８】
熱処理温度は1300℃～1600℃の範囲である。1300℃未満であると、超伝導相であるＡ１５相の化学量論性が著しく低下し、1600℃を超えると、長時間の熱処理により結晶粒が粗大化し、低磁界側の臨界電流密度が著しく低下することになる。
【００１９】
熱処理時間は５時間以上である。これは、Ａ１５相の均質化を図るためである。
【００２０】

以下実施例を示し、この出願の発明のＧｅ添加Ｎｂ$_3$Ａｌ基超伝導線材の製造方法についてさらに詳しく説明する。

【実施例１】

【００２１】

外径２０㎜、内径１８㎜のＮｂパイプの中にＡｌ粉末とＧｅ粉末を原子比で３：１の割合で充填し、溝ロール及びカセットローラーダイスを使用して外径約4.2㎜の複合材を作製した。この複合材７本を７芯のＮｂロッド内に挿入し、外径約0.87㎜にまで伸線した。この時点でのＮｂマトリクス、Ａｌ－Ｇｅ合金芯のビッカース硬度は、それぞれ、110kgf/㎜^{2}、105kgf/㎜^{2}であり、硬さにバランスがとれていた。そして、複合線材241本を外径２０㎜、内径１６㎜のＮｂパイプに挿入して伸線し、最終的に外径0.87㎜ϕ、Ａｌ－Ｇｅ合金芯数が７×241本、Ａｌ－Ｇｅ合金芯の芯径が約８μｍであるＮｂ／Ａｌ－Ｇｅ拡散対を有する長尺の複合多芯線材を作製した。その断面の写真を示したのが図１である。この複合多芯線材を圧延加工し、Ａｌ－Ｇｅ合金芯の芯径が約１μｍ～８μｍの範囲に収まる複数本のテープを作製した。

【００２２】

このテープに対し、1400℃で１時間～１０時間の熱処理を行った。テープの横断面には、図２に示したような微細組織が形成された。横幅は0.24㎜である。ＥＤＸ測定及びＸ線回折測定から、図２図中の白い部分がＡ１５超伝導相であり、黒い部分が正方晶化合物相であることが確認された。

【００２３】

Ａｌ－Ｇｅ合金芯の芯径が約８μｍであるテープを1400℃で７時間熱処理した直後の臨界温度Ｔ$_c$は17.7Ｋであり、超伝導相が形成されていることが確認された。このテープをその後800℃で１０時間追加熱処理すると、Ｔ$_c$は18.1Ｋに上がった。Ａ１５相の結晶の規則性が改善されたためと考えられる。

【００２４】

図３は、追加熱処理後のテープのＴ$_c$のＡｌ－Ｇｅ合金芯の芯径依存性を示したグラフである。図３から確認されるように、Ｔ$_c$を高めるためには、Ａｌ－Ｇｅ合金芯の芯径を２μｍ以上とする必要がある。また、図３からは、熱処理時間が５時間以上とする必要があることも確認される。図４は、臨界電流密度Ｊ$_c$の芯径依存性を示したグラフである。図４から確認されるように、Ｔ$_c$だけでなく、優れたＪ$_c$を得るためには、Ａｌ－Ｇｅ合金芯の芯径を２μｍ以上とすること、また、熱処理時間を５時間以上とすることが必要である。

【００２５】

図５は、1400℃で７時間熱処理し、次いで800℃で１０時間追加熱処理した、Ａｌ－Ｇｅ合金芯の芯径が８μｍであるテープのＪｃの磁界依存性を示したグラフである。Ｊ$_c$が高磁界側で大きくなるピーク効果が現れている。Ｊ$_c$は、4.2Ｋ、２１Ｔにおいて300Ａ／㎜^{2}、２２Ｔにおいて265Ａ／㎜^{2}という値が得られた。熱処理温度を1200℃にした場合には、１７Ｔでも３０Ａ／㎜^{2}程度の値しか得られず、さらに高磁界とすると特性はより低下した。

【実施例２】

【００２６】

実施例１と同様にして、外径約２㎜、Ａｌ－Ｇｅ合金芯数が７×241×１５本、Ａｌ－Ｇｅ合金芯の芯径が約４μｍの複合多芯線材を作製した。この複合多芯線材に対し、1400℃で７時間の熱処理を行い、次いで800℃で１０時間の追加熱処理を行った。その結果、２１Ｔにおける臨界電流が300Ａを超えた。

【００２７】

以上の実施例１及び実施例２から、高い臨界電流密度だけでなく、高い臨界電流を示すＧｅ添加Ｎｂ$_3$Ａｌ基超伝導線材が作製可能であることが確認された。

【００２８】

もちろん、この出願の発明は、以上の実施例によって限定されるものではない。細部に

ついては様々な態様が可能であることはいうまでもない。

【産業上の利用可能性】

【００２９】

この出願の発明のＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材の製造方法により製造されるＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材は、２１Ｔ以上の高磁界領域における臨界電流密度、輸送電流がともに高いため、従来では到達し得なかった高磁場を発生するマグネットが実現可能となる。ＮＭＲマグネットの強磁場化や物性用の汎用高磁場マグネットの強磁場化・コンパクト化が図られる。

【図面の簡単な説明】

【００３０】

【図１】実施例１で作製した複合多芯線材の断面の写真である。

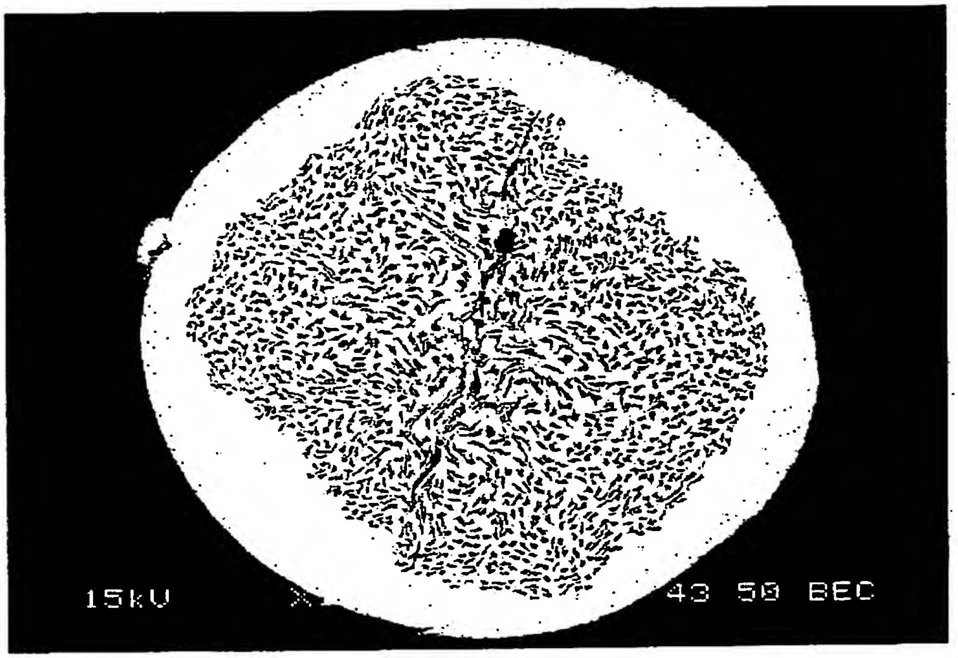
【図２】実施例１で作製したテープの熱処理後の横断面を示した写真である。

【図３】実施例１における臨界温度T_cのＡｌ－Ｇｅ合金芯径依存性を示したグラフである。

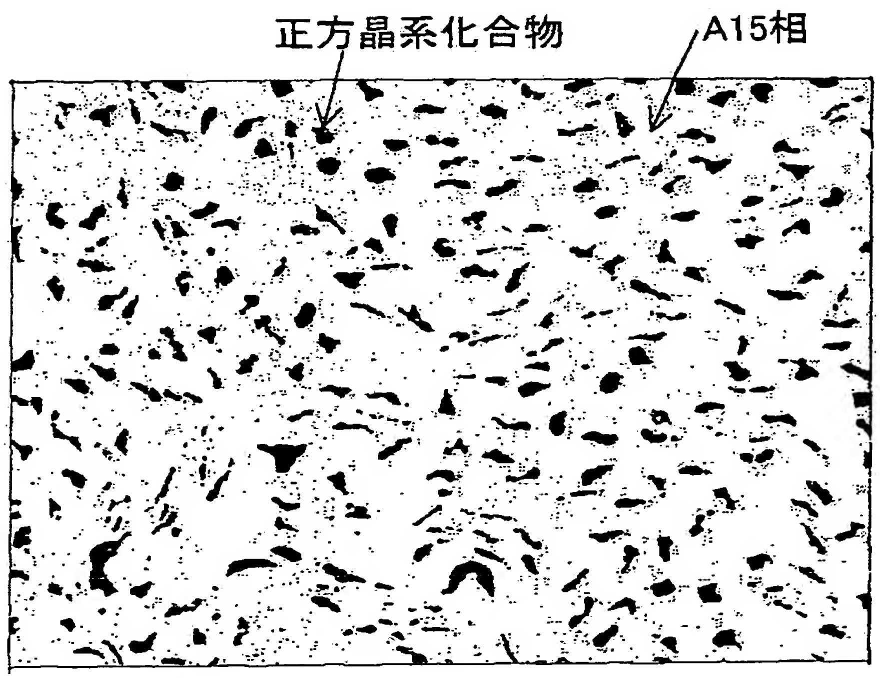
【図４】実施例１における臨界電流密度J_cのＡｌ－Ｇｅ合金芯径依存性を示したグラフである。

【図５】実施例１における臨界電流密度J_cの磁界依存性を示したグラフである。

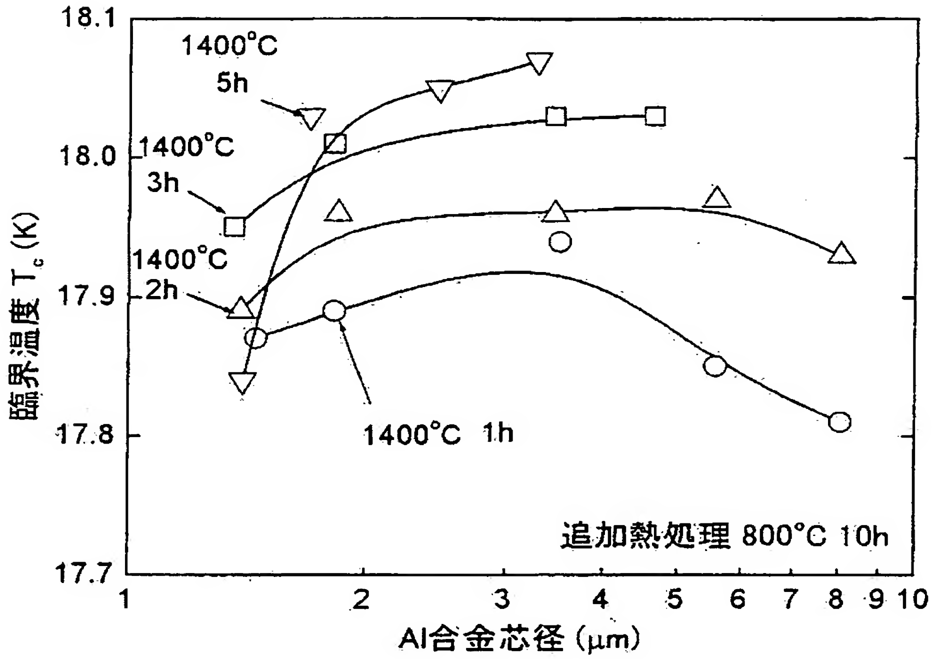
【書類名】図面
【図１】



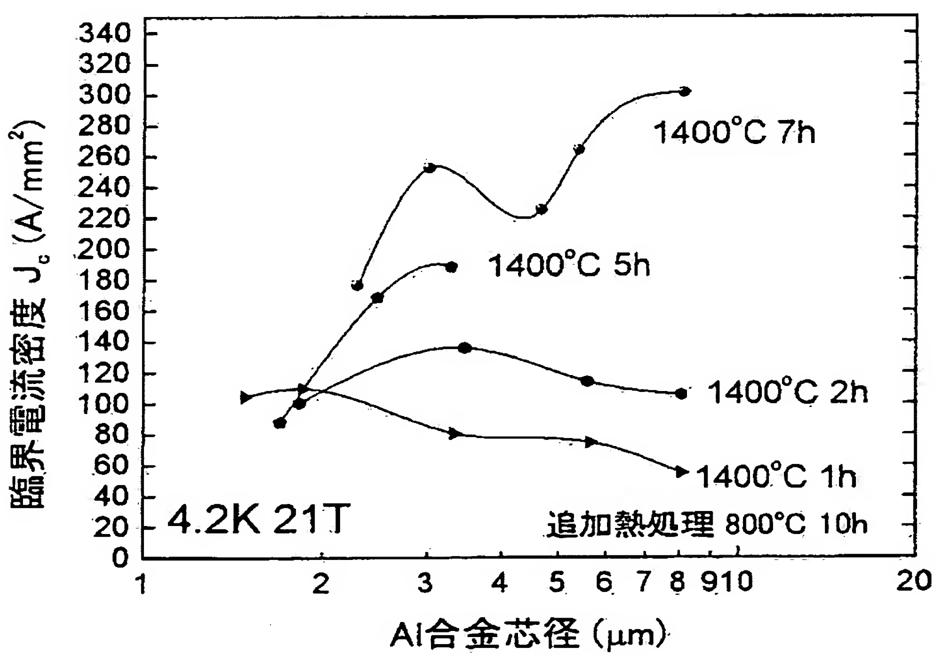
【図２】



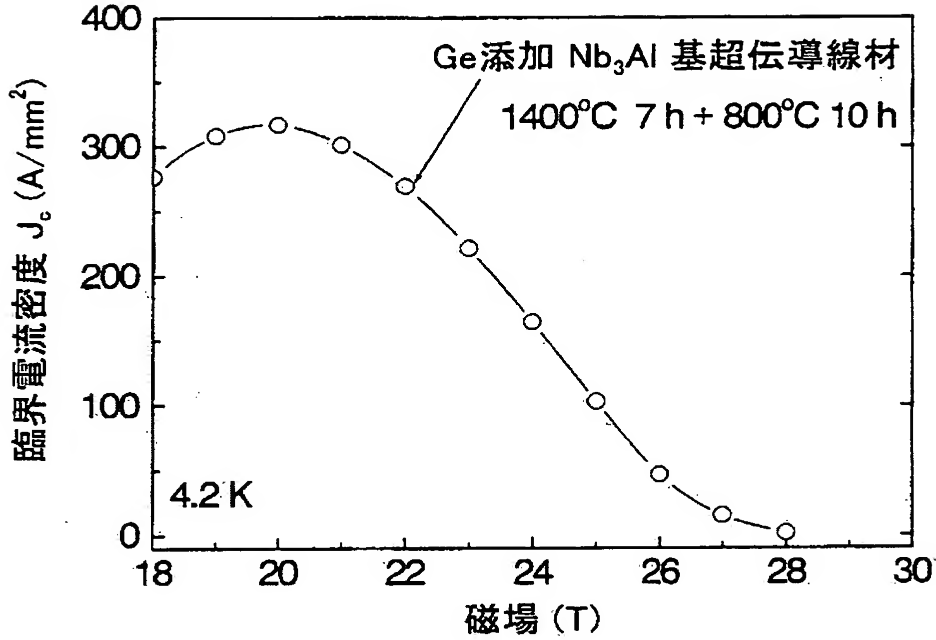
【図３】


18.1
18.0
17.9
17.8
17.7
1400°C
5h
1400°C
3h
1400°C
2h
1400°C 1h
追加熱処理 800°C 10h
臨界温度 T_c (K)
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Al合金芯径 (μm)

【図４】


340
320
300
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
1400°C 7h
1400°C 5h
1400°C 2h
1400°C 1h
4.2K 21T
追加熱処理 800°C 10h
臨界電流密度 J_c (A/mm^2)
1
2
3
4
5
6
7
8
910
20
Al合金芯径 (μm)

【図５】


Ge添加 Nb3Al 基超伝導線材
1400°C 7 h + 800°C 10 h
4.2 K
臨界電流密度 Jc (A/mm2)
磁場 (T)
400
300
200
100
0
18
20
22
24
26
28
30

【書類名】要約書
【要約】
【課題】２１Ｔ以上の磁界領域において、臨界電流密度、輸送電流がともに高く、実用的な強磁場用のＧｅ添加Nb_3Al基超伝導線材を実現する。
【解決手段】１５ａｔ％～４０ａｔ％のＧｅを含むＡｌ合金芯が、Ｎｂマトリクス中に芯径２μｍ～２０μｍで複数配置された複合多芯線材に、1300℃～1600℃の温度範囲に５時間以上保持する熱処理を行い、次いで650℃～900℃の温度範囲で追加熱処理する。
【選択図】図５

特願２００３－２７４８５８

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号　　　　　　［３０１０２３２３８］

１．変更年月日　　　２００１年　４月　２日
　［変更理由］　　　新規登録
　　住　所　　　　　茨城県つくば市千現一丁目２番１号
　　氏　名　　　　　独立行政法人物質・材料研究機構

VERIFICATION OF TRANSLATION

I, Toshio NISHIZAWA, a citizen of Japan, residing at THREE F MINAMI AOYAMA BLDG. 7F, 6-11-1, MINAMI-AOYAMA, MINATO-KU, TOKYO JAPAN, am the translator of Japanese Patent Application No. 274858/2003 and I state that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief.

Signed this 20th day of April, 2006

Toshio Nishizawa

Toshio NISHIZAWA

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: July 15, 2003

Patent Application Number: 2003-274858

Applicant(s): NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

July 28, 2004

Hiroshi OGAWA
Commissioner, Patent Office

Issued Number: 2004-3066267

(Translation)

[Name of the Documents]	Application for Patent
[Reference Number]	03-MS-54
[Filing Date]	July 15, 2003
[To]	Director-General of Patent Office
[International Patent Classification]	H01B 13/00563
[Inventor]	
[Address or Residence]	c/o National Institute for Materials Science, 2-1, Sengen 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki, JAPAN
[Name]	Nobuya BANNO
[Inventor]	
[Address or Residence]	c/o National Institute for Materials Science, 2-1, Sengen 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki, JAPAN
[Name]	Takao TAKEUCHI
[Applicant]	
[Identification Number]	301023238
[Name or Designation]	National Institute for Materials Science
[Representative]	Teruo KISHI

[List of Appended Documents]

[Name of The Document]	Claims	1 copy
[Name of The Document]	Specification	1 copy
[Name of The Document]	Drawings	1 copy
[Name of The Document]	Abstract	1 copy

【Title of the document】 Claims

【Claim 1】

A method of producing a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire comprising the steps of preparing a composite multi-core wire in which a plurality of Al alloy wires containing 15 at% to 40 at% of Ge are arranged in Nb matrix at a core diameter of 2 μm to 20 μm; heating for at least five hours at a temperature ranging from 1300°C to 1600°C; and additionally heating at a temperature ranging from 650°C to 900°C.

【Title of the document】 Specification

【Name of the invention】 PRODUCTION METHOD OF Ge-ADDED Nb_3Al-BASED SUPERCONDUCTING WIRE

【Technical Field】

【0001】

The present invention relates to a method of producing a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire.

【Background Art】

【0002】

Great expectations have risen for application of a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire as a wire which can be used in strong magnetic fields of 21T or higher because it has higher upper critical magnetic field than practically used Nb_3Sn superconducting wires.

【0003】

As to production method of a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire, it is general to directly diffuse Nb together with Al or Al alloy, and high critical magnetic field can be obtained by simply heating at elevated temperatures. However, such heat treatment at elevated temperatures makes resultant crystal particles bulky, and critical current density practically required cannot be realized. Furthermore, since a practical strong magnetic field magnet is requested to realize high transport current from the view point of protection from quenching or the like, a practical wire should essentially have not only high critical current density but also high transport current.

【0004】

For improving characteristics of a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire, two approaches have been proposed heretofore.

【0005】

In the first approach, heat treatment is conducted at low temperature so as to prevent

crystal particles from becoming bulky, while a diffusing pair of Nb and Al alloy, namely the size of alloy core is reduced as small as possible, for example, less than or equal to 1 μm to destabilize σ phase which is an intermediate compound, in order to improve the stoichiometry of an A15 phase which is a superconducting phase (refer to Patent document No. 1).

【0006】

In the second approach, crystal particles are prevented from becoming bulky through short retention at an elevated temperature at which the A15 phase of stoichiometric composition is stable, followed by quenching if necessary(refer to Patent document No.2). Also in this approach, it is preferred to reduce the size of the diffusing pair of Nb and Al. This allows Nb and Al to react in a very short time.

【0007】

As described above, in the conventional techniques, it is believed that the size of the diffusing pair of Nb and Al should be as small as possible.

【Patent document No. 1】Japanese Patent Publication No. 54739/93

【Patent document No. 2】Japanese Patent Publication No. 52546/01

【Disclosure of the invention】

【Problems to be solved by the invention】

【0008】

However, workability of Nb-Al-Ge composite material is very poor, and it is very difficult to incorporate a diffusing pair of fine Nb and Al alloy in a precursor wire. An Al-dissolved material containing an amount of Ge required to sufficiently improve characteristics exhibits a typical eutectic structure, and is so difficult to be processed that a small work may cause a crack.

【0009】

Therefore, it is the current state of the art that manufacture of a practical wire is difficult in the conventional approach of reducing the size of the diffusing pair of Nb and Al alloy.

【0010】

The present invention was devised in consideration of the above circumstance, and it is an object of the present invention to provide a method of producing a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire capable of realizing a practical Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire for use in strong magnetic fields having high critical current density and transport current in magnetic field regions of 21T or higher.

【Means for solving the problems】

【0011】

In order to solve the above problems, the present invention provides a method of producing a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire comprising the steps of preparing a composite multi-core wire in which a plurality of Al alloy cores containing 15 at% to 40 at% of Ge are arranged in Nb matrix at a core diameter of 2 μm to 20 μm; heating for at least five hours at a temperature ranging from 1300°C to 1600°C; and additionally heating at a temperature ranging from 650°C to 900°C.

【Effects of the invention】

【0012】

According to the method of producing a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire of the present invention, it is possible to realize a practical Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire for strong magnetic fields having high critical current density and transport current in magnetic field regions of 21T or higher.

【Best mode for carrying out the invention】

【0013】

The method of producing a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire of the present invention is based on an opposite idea to the conventional idea that the core diameter of Al alloy core, namely the size of diffusing pair is increased, and heat treatment is conducted at a relatively high temperature for a long time.

【0014】

Heretofore, it has been considered that heat treatment at not less than 1300°C for a retention time of at least five hours makes crystal particles bulky, making it difficult to obtain high critical current density. When the core diameter in Nb matrix of the Al alloy core containing 15 at% to 40 at% of Ge was increased in the range of 2 μm and 20 μm, and heat treatment was conducted in the temperature range of 1300°C to 1600°C with a retention time of at least five hours, it was proved to be possible to stably obtain a peak effect that critical current density significantly increases in high magnetic field region of 21T or higher, and a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire specialized in high magnetic current density was obtained. And by additionally heating at a temperature ranging from 650°C to 900°C after heating at a temperature ranging from 1300°C to 1600°C with a retention time of at least five hours, the A15 phase which is a superconducting phase is atomically ordered and the intensity of critical current density becomes $300A/mm^2$ at 4.2K and 21T, and $265A/mm^2$ at 22T. These values are much larger than values for Nb_3Sn superconducting wires now practically available.

【0015】

Furthermore, in the method of producing a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire according to the present invention, the high cooling speed is not always necessary so that it is possible to increase cross section area of a wire relatively easily and thus is able to obtain high transport current. Additionally, since quenching is no longer necessary, it becomes possible to employ "wind&react method" which is a practical production method of coil in which heating is conducted after winding a precursor wire in coil form.

【0016】

In the method of producing a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire according to the present invention, Ge concentration in Al alloy is specified in the range of 15 at% to 40 at%. When concentration of Ge falls within this range, high magnetic field characteristic and critical temperature of the Nb_3Al-based superconducting wire are improved, and a balance in hardness is achieved between Al alloy core and Nb which is critical in wire-drawing process.

【0017】

Core diameter of Al alloy core is in the range of 2 μm to 20 μm. This is because if the core diameter is less than 2 μm, the critical current density decreases, while if the core diameter is more than 20 μm, volume of tetragonal compound increases due to heat treatment and critical current density decreases.

【0018】

The temperature of heat treatment ranges from 1300°C to 1600°C. At temperatures less than 1300°C, stoichiometry of the A15 phase which is a superconducting phase significantly decreases, whereas at temperatures more than 1600°C, crystal particles become bulky due to long-time heat treatment so that critical current density on the side of low magnetic field significantly decreases.

【0019】

The heat treatment time is at least five hours. This is for achieving homogenization of the A15 phase.

【0020】

In the following, the method of producing a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire of the present invention will be explained in more detail by way of examples.

【Example 1】

【0021】

A Nb pipe having an outer diameter of 20 mm and an inner diameter of 18 mm was charged with Al powders and Ge powers in an atomic ratio of 3:1, and a composite material having an outer diameter of about 4.2 mm was prepared using a groove roller and a cassette roller dice. Seven pieces of the composite material were inserted into 7-core Nb rod, and subjected to wire-drawing to about 0.87 mm in outer diameter. Vickers hardness of the Nb matrix and the Al-Ge alloy core at this time were respectively 110 kgf/mm^2 and 105 kgf/mm^2, so that balance in hardness was achieved. Then, 241 of the composite wire were inserted into a Nb pipe having an outer diameter of 20 mm and an inner diameter of 16 mm and the composite material wire was drawn to finally obtain an elongated composite multi-core wire

having Nb/Al-Ge diffusion pairs in which an outer diameter is 0.87 mmϕ, the number of Al-Ge alloy core is 7x241, a core diameter of Al-Ge alloy core is about 8 μm. Fig. 1 is a photograph of a cross section of the elongated composite multi-core wire. This composite multi-core wire was subjected to rolling to obtain a plurality of tapes in which a core diameter of Al-Ge alloy core falls within the range of about 1 μm to 8 μm.

【0022】

Next the resultant tape was subjected to heat treatment at 1400°C for 1 to 10 hours. A fine structure shown in Fig. 2 was formed in a traverse section. The window width was 0.24 mm. EDX measurement and X-ray diffraction measurement revealed that the white part in Fig. 2 was an Al5 superconducting phase and the black part was a tetragonal compound phase.

【0023】

A critical temperature T_c directly after heating the tape having a core diameter of Al-Ge alloy core of about 8 μm at 1400°C for 7 hours was 17.7 K, and formation of superconducting phase was observed. As a result of additional heating of the tape at 800°C for 10 hours, T_c was rose to 18.1 K. This may be ascribed to improvement in atomic order of crystals of the Al5 phase.

【0024】

Fig. 3 is a graph showing dependency of T_c on Al-Ge alloy core diameter in the tapes after additional heating. As can be see from Fig. 3, in order to raise T_c, it is necessary to select the core diameter of Al-Ge alloy core at 2 μm or more. Furthermore, Fig. 3 shows that the heat treatment time should be at least five hours. Fig. 4 is a graph showing dependency of critical current density J_c on core diameter. As can be seen from Fig. 4, in order to obtain excellent J_c as well as T_c, it is necessary to select the core diameter of Al-Ge alloy core at 2 μm or more, and the heat treatment time should be at least five hours.

【0025】

Fig. 5 is a graph showing dependency of of J_c on magnetic field of the tape having subjected to heat treatment at 1400°C for 7 hours followed by additional heat treatment at

800°C for 10 hours and having a core diameter of Al-Ge alloy core of 8 μm. A peak effect that J_c is larger on the high magnetic field side was observed. J_c was 300A/mm^2 at 4.2 K and 21T, and 265A/mm^2 at 22T. When the temperature of heat treatment was 1200°C, about 30A/mm^2 at most was obtained even at 17T, and on the further higher magnetic fields, the characteristics were much deteriorated.

【Example 2】

【0026】

As is the same with Example 1, a composite multi-core wire having an outer diameter of about 2 mm, the number of Al-Ge alloy core of 7x241x15 and a core diameter of Al-Ge alloy core of about 4 μm was prepared. This composite multi-core wire was subjected to heat treatment at 1400°C for 7 hours, followed by additional heat treatment at 800°C for 10 hours. As a result, a critical current at 21T exceeded 300A.

【0027】

From the Examples 1 and 2, it was confirmed that a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire exhibiting not only high critical current density but also high critical current can be prepared.

【0028】

Of course, the present invention is not limited to examples as described above. It goes without saying that as to the details, various forms are acceptable.

【Industrial Applicability】

【0029】

A Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire produced by the method of producing a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire of the present invention exhibits high critical current density and high transport current in high magnetic field region of 21T or higher, making it possible to realize a magnet generating such a high magnetic filed that can never be achieved in conventional techniques. Stronger magnetic field of NMR magnet will be promoted. Stronger magnetic field of a multi-purpose high magnetic field magnet for physical

property and the multi-purpose high magnetic field magnet with compact size will be promoted.

【Brief Description of Drawings】

【0030】

【Fig. 1】 Fig. 1 is a photograph of a cross section of a composite multi-core wire produced in Example 1.

【Fig. 2】 Fig. 2 is a photograph of a traverse section of a tape produced in Example 1 after heat treatment.

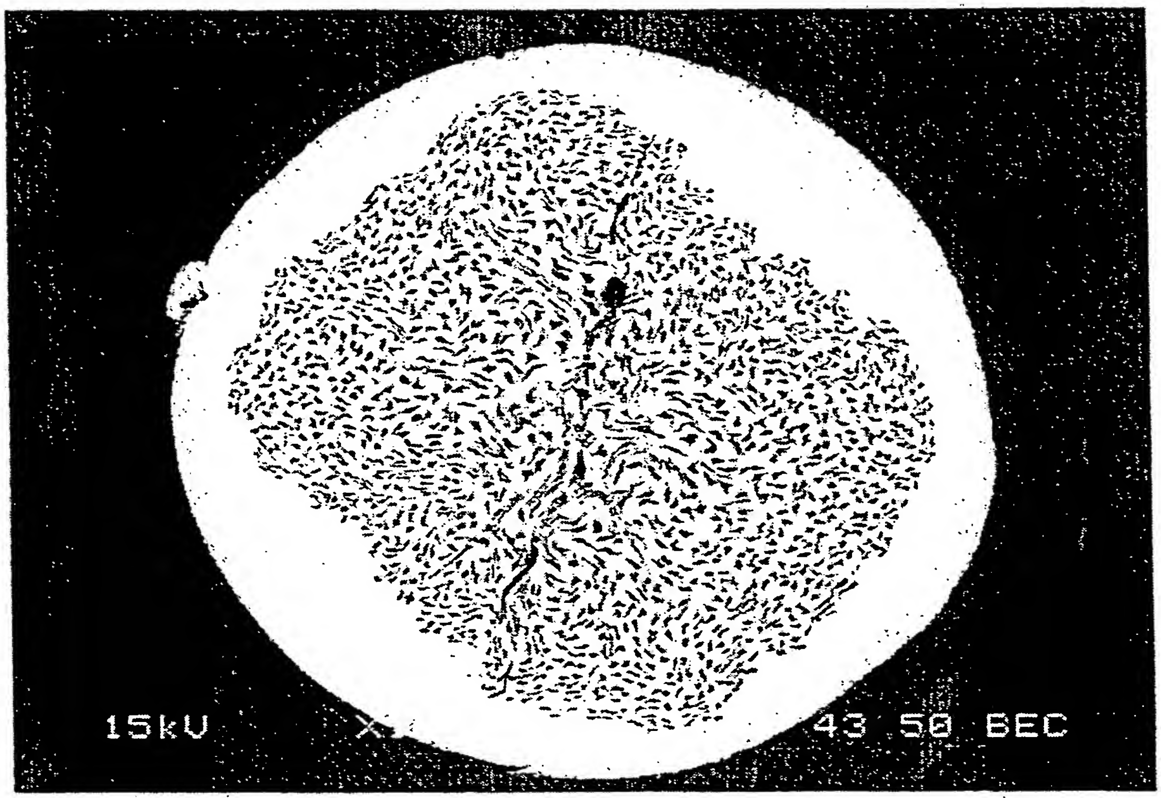
【Fig. 3】 Fig. 3 is a graph showing dependency of critical temperature T_c on core diameter of Al-Ge alloy in Example 1.

【Fig. 4】 Fig. 4 is a graphs showing dependency of critical current density J_c on core diameter of Al-Ge alloy in Example 1.

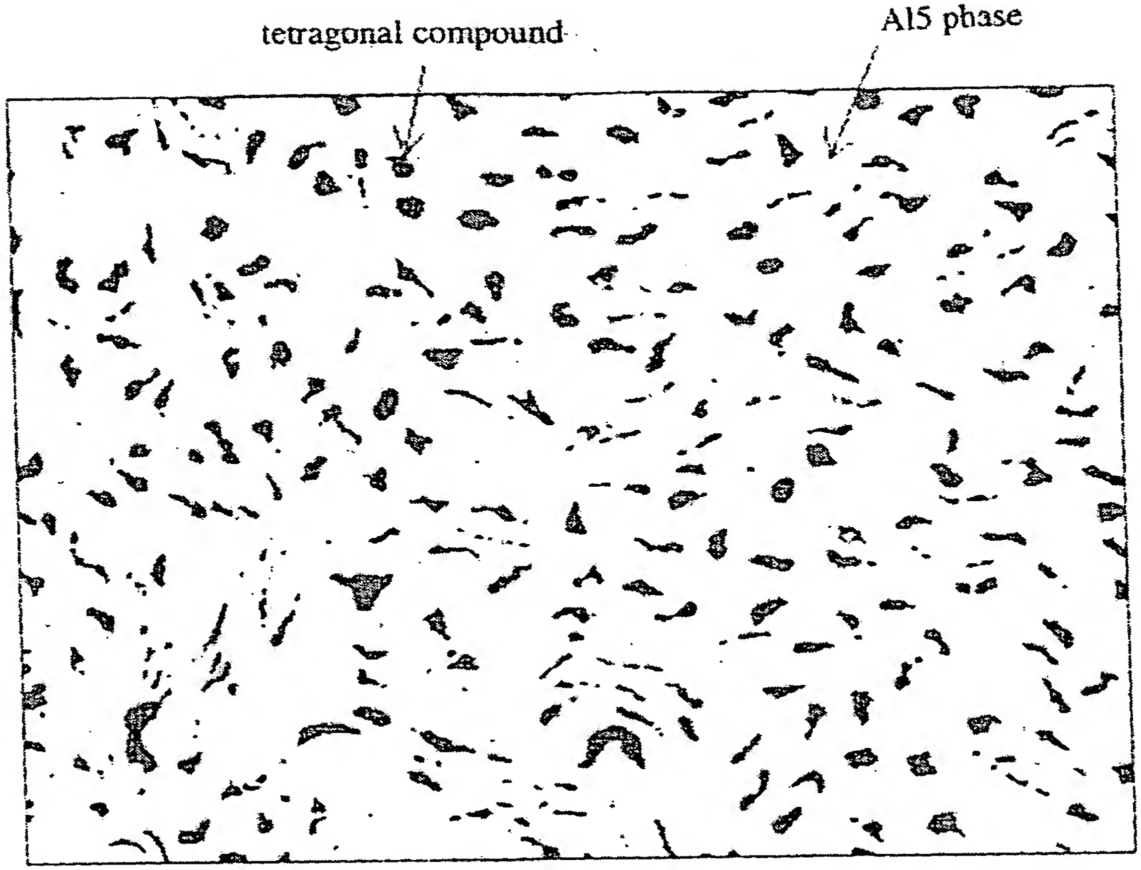
【Fig. 5】 Fig. 5 is a graph showing dependency of critical current density J_c on magnetic field in Example 1.

【Title of the document】 Drawings

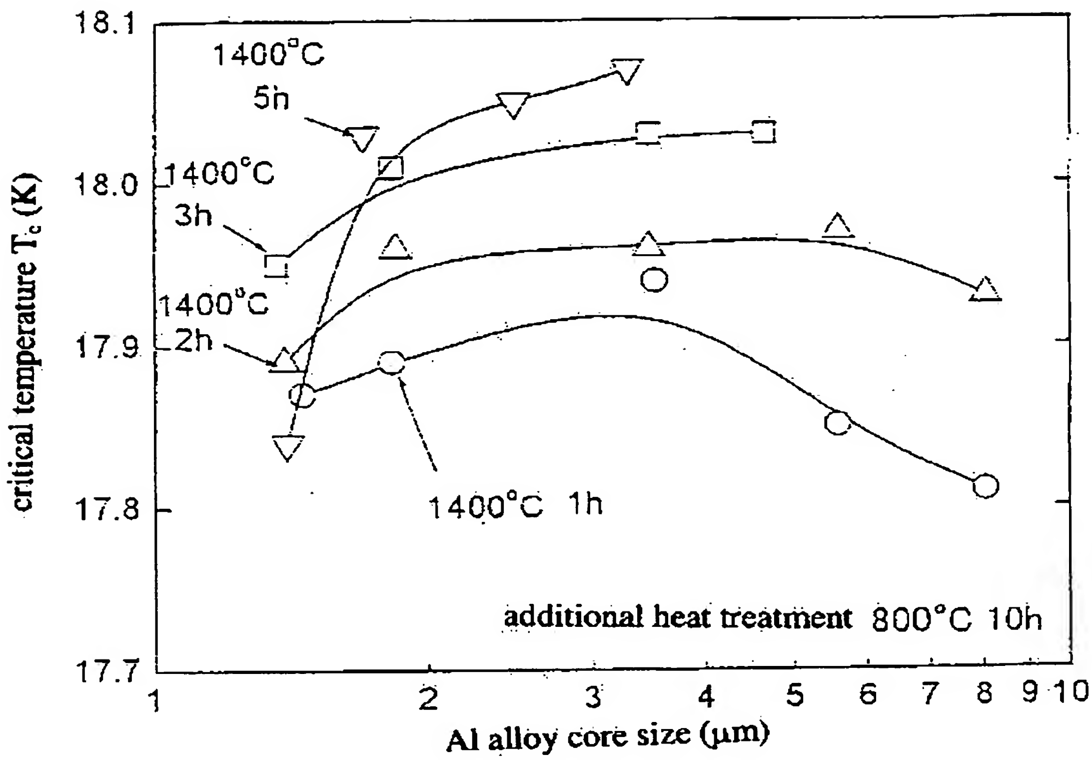
【Fig.1】



【Fig. 2】

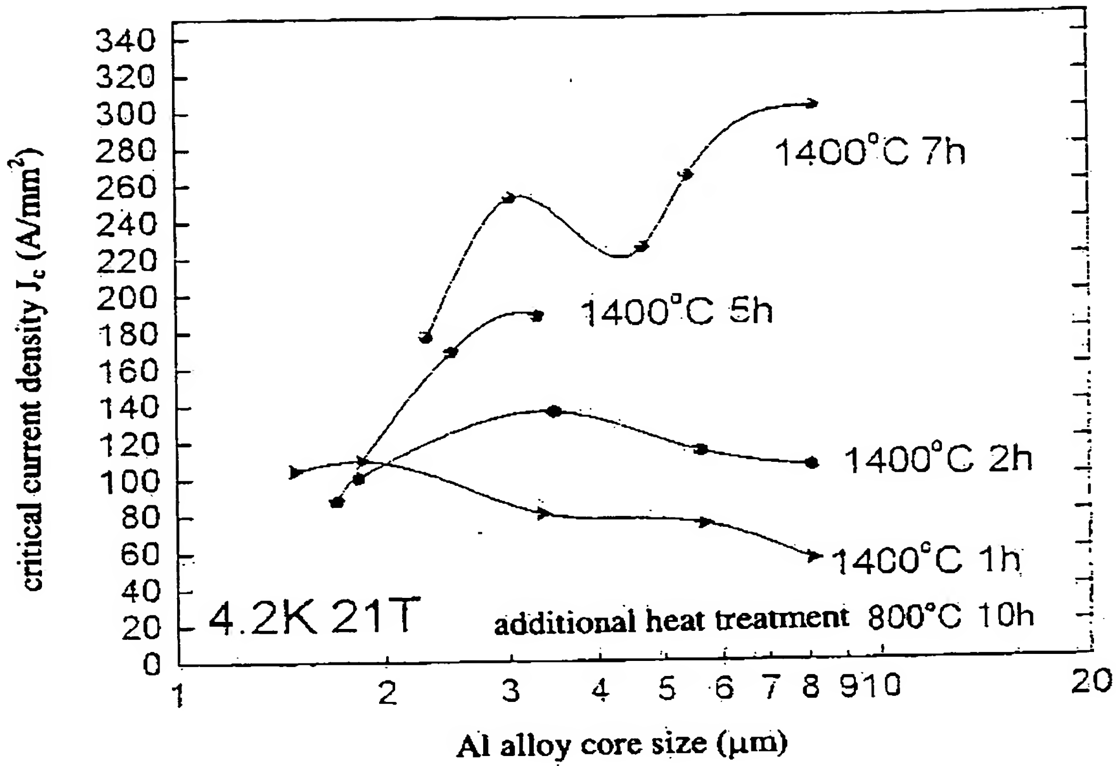


[Fig. 3]



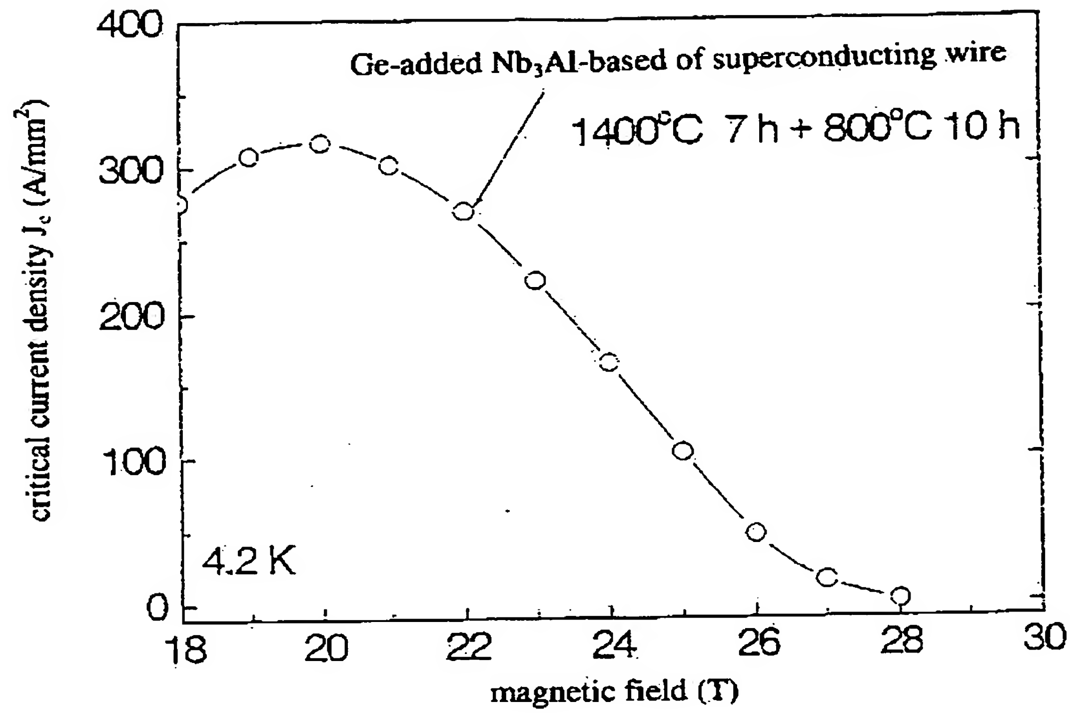
18.1
18.0
17.9
17.8
17.7
critical temperature T_c (K)
1400°C
5h
1400°C
3h
1400°C
2h
1400°C 1h
additional heat treatment 800°C 10h
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Al alloy core size (μm)

[Fig. 4]



critical current density J_c (A/mm^2)
340
320
300
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
1400°C 7h
1400°C 5h
1400°C 2h
1400°C 1h
4.2K 21T
additional heat treatment 800°C 10h
1
2
3
4
5
6
7
8
910
20
Al alloy core size (μm)

【Fig. 5】


Ge-added Nb3Al-based of superconducting wire
1400°C 7 h + 800°C 10 h
4.2 K
critical current density Jc (A/mm2)
magnetic field (T)
400
300
200
100
0
18
20
22
24
26
28
30

【Title of the document】 Abstract

【Abstract】

【Problems】 Realization of a Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire capable of realizing a practical Ge-added Nb_3Al-based superconducting wire for use in strong magnetic fields having high critical current density and transport current in magnetic field regions of 21T or higher.

【Solving means】 A composite multi-core wire rod in which a plurality of Al alloy wires containing 15 at% to 40 at% of Ge are arranged in Nb matrix at a core diameter of 2 μm to 20 μm is subjected to heating for at least five hours at a temperature ranging from 1300°C to 1600°C; and additionally heating at a temperature ranging from 650°C to 900°C.

【Selected drawing】 Fig. 5